

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年11月6日 (06.11.2003)

PCT

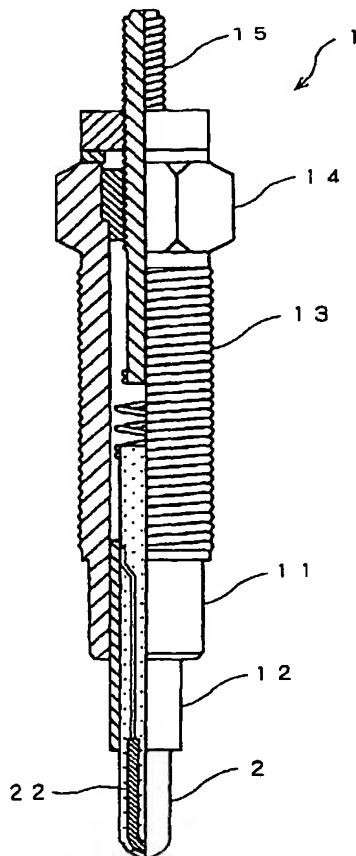
(10) 国際公開番号
WO 03/092330 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H05B 3/14, F23Q 7/00 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 松原 桂 (MAT-SUBARA, Katsura) [JP/JP]; 〒467-0872 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内 Aichi (JP). 渡辺 洋紀 (WATANABE, Hiroki) [JP/JP]; 〒467-0872 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内 Aichi (JP). 伊藤 正也 (ITO, Masaya) [JP/JP]; 〒467-0872 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内 Aichi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/05428
- (22) 国際出願日: 2003年4月28日 (28.04.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-127305 2002年4月26日 (26.04.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本特殊陶業株式会社 (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) [JP/JP]; 〒467-0872 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 小島 清路 (KOJIMA, Seiji); 〒456-0031 愛知県名古屋市熱田区神宮三丁目7番26号 熱田大同生命ビル2階 Aichi (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, JP, US.

[続葉有]

(54) Title: CERAMIC HEATER AND GLOW PLUG HAVING THE SAME

(54) 発明の名称: セラミックヒータ及びそれを備えるグロープラグ



(57) Abstract: A ceramic heater suppressing an electric connection failure of a heating resistor by flowing current and having an excellent flowing current resistance and a glow plug having the ceramic heater. The ceramic heater (2) provided in the glow plug (1) includes an insulating ceramic base (21) and a heating resistor (22) buried in the insulating ceramic base. The heating resistor (22) contains conductive compound, silicon nitride, and granular amorphous glass phase as main contents. The oxide of rare earth elements contained in the heating resistor has a converted amount less than 2 mol % and the mol ratio R is $(A/A+B) \leq 0.3$ wherein A is the mol of the converted amount of the oxide of the rare earth elements and B is the mol of the converted amount of silicon dioxide of surplus oxygen. With this composition, it is possible to suppress the electric connection failure of the heating resistor and obtain an excellent flowing current resistance.

(57) 要約: 本発明は、通電電流による発熱抵抗体の導通不良を抑え、通電耐久性に優れたセラミックヒータ及びそれを備えるグロープラグに関する。本発明のグロープラグ1に備えられているセラミックヒータ2は、絶縁性セラミック基体21及び該絶縁性セラミック基体内に埋設された発熱抵抗体22を備える。該発熱抵抗体22は、導電性化合物、窒化ケイ素、及び粒界非晶質ガラス相を主成分とし、上記発熱抵抗体に含有される希土類元素の酸化物換算量が2モル%未満であり、且つ、上記希土類元素の酸化物換算量のモル数Aと、該モル数A及び余剰酸素の二酸化ケイ素換算量のモル数Bの合計とのモル比 $R(A/A+B)$ が0.3以下である。この構成を有することにより、発熱抵抗体の導通不良を抑え、通電耐久性に優れたものとして行うことができる。

BEST AVAILABLE COPY



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

11
20

明 細 書

セラミックヒータ及びそれを備えるグロープラグ

5 技術分野

本発明は、セラミックヒータ及びそれを備えるグロープラグに関する。更に詳しく言えば、通電耐久性に優れ、ディーゼルエンジンの始動等に好適なセラミックヒータ及びそれを備えるグロープラグに関する。

10 背景技術

従来、ディーゼルエンジンの始動等において、有底円筒形状の金属製シース内に、絶縁粉末に埋設された発熱用コイルを配置したシースヒータが使用されている。しかし、このシースヒータでは、発熱用コイルが絶縁粉末に埋設されているため、熱伝導性が低く、昇温に長時間を要する。そこで、近年、炭化タングステン、ケイ化モリブデン等の導電性セラミック及び窒化ケイ素を主成分とする発熱抵抗体を、高温での耐食性に優れた絶縁性の窒化ケイ素質セラミックからなる基体に埋設することで、熱伝導性を向上させ、急速昇温を可能としたセラミックヒータが開発されている。このセラミックヒータは、特に、1200℃以上に昇温されるセラミックグロープラグ等に使用されている。

20 上記セラミックヒータの発熱抵抗体を作製する際には、導電性セラミック及び窒化ケイ素に、焼結助剤として希土類酸化物が添加され、導電性セラミック結晶相及び窒化ケイ素結晶相の間には粒界が形成される。この粒界に低融点のガラス相が存在すると、セラミックヒータの耐久性等が低下する。そこで、通常、粒界にダイシリケート結晶相 ($RE_2Si_2O_7$ 、但し、REは希土類元素である。) やモノシリケート結晶相 (RE_2SiO_5) 等の結晶相を析出させることが行われる (例えば、特開平11-214124号公報参照)。

25

しかし、発熱抵抗体の粒界全体に均一に結晶相を析出させることは困難である。そのため、粒界の一部のみに結晶相が析出し、結晶化に寄与しなかった成分はガラス相として存在することになる。即ち、粒界が局所的に不均一な結晶組織とな

る。その結果、セラミックヒータに通電したときの通電電流によって発熱抵抗体中に導通不良が発生し、発熱抵抗体の抵抗値上昇を招いて、所定の温度まで昇温できなくなる場合があった。

本発明は、上記の従来の問題を解決するものであり、通電電流による発熱抵抗体の導通不良を抑え、通電耐久性に優れるセラミックヒータ及びそれを備えるグロープラグを提供することを目的とする。

発明の開示

本発明のセラミックヒータは、絶縁性セラミック基体と、該絶縁性セラミック基体内に埋設される発熱抵抗体と、を備えるセラミックヒータであって、上記発熱抵抗体は、窒化ケイ素、導電性化合物、及び粒界非晶質ガラス相を主成分とし、上記発熱抵抗体に含有される希土類元素の酸化物 (RE_2O_3 、REは希土類元素) 換算量が2モル%未満であり、且つ、上記希土類元素の酸化物換算量のモル数をAとし、上記発熱抵抗体に含有される余剰酸素の二酸化ケイ素 (SiO_2) 換算量のモル数をBとした場合に、以下の式(1)から算出される値Rが0.3以下であることを特徴とする。

$$R = A / (A + B) \quad (1)$$

また、本発明のセラミックヒータにおいて、上記導電性化合物は炭化タングステン又はホウ化ジルコニウムとすることができる。

更に、本発明のセラミックヒータにおいて、上記発熱抵抗体中の上記導電性化合物の含有量は20～30体積%とすることができる。

また、本発明のセラミックヒータにおいて、上記希土類元素の酸化物は、 Er_2O_3 及び/又は Yb_2O_3 とすることができる。

本発明のグロープラグは、本発明のセラミックヒータを備えることを特徴とする。

上記「絶縁性セラミック基体」は、目的により種々の絶縁性セラミック焼結体を選択することができる。代表的なものとして、例えば、窒化ケイ素を主成分として形成され、焼成により窒化ケイ素質焼結体となる絶縁性セラミック基体が挙げられる。ここで、上記「窒化ケイ素を主成分として」とは、窒化ケイ素質焼結

体中で最も含有量が多い成分が窒化ケイ素であることを意味する。より具体的には、例えば、絶縁性セラミック基体全体を100質量%とした場合、窒化ケイ素が40質量%以上、好ましくは50質量%以上、より好ましくは60質量%以上、更に好ましくは70質量%以上、特に好ましくは80質量%以上とすることができる。上記窒化ケイ素質焼結体は、窒化ケイ素粒子及び粒界非晶質ガラス相からなるものであってもよいし、これに加えて粒界に結晶相（例えば、ダイシリケート結晶相）が析出しているてもよい。更に、上記窒化ケイ素質焼結体は、窒化アルミニウム、アルミナ及びサイアロン等を含有しているてもよい。

上記「発熱抵抗体」は、窒化ケイ素及び導電性化合物に、希土類元素を含む焼結助剤を添加した混合物を焼成して得られる導電性セラミックである。この発熱抵抗体は、窒化ケイ素、導電性化合物、及び粒界非晶質ガラス相を主成分とし、上記絶縁性セラミック基体内に埋設される。ここで、主成分とは、数十ppmオーダーで存在する不可避不純物、および通常X線では検出できない極微量の結晶相以外の成分の意味である。

本発明のセラミックヒータでは、上記発熱抵抗体に含有される希土類元素の酸化物換算量が2モル%未満、好ましくは1.9モル%以下、更に好ましくは1.8モル%以下、より好ましくは0.5~1.8モル%、特に好ましくは0.8~1.8モル%である。ここで、上記「希土類元素の酸化物換算量」とは、上記発熱抵抗体中に含まれる希土類元素の量を酸化物(RE_2O_3)に換算した量である。上記発熱抵抗体に含有される希土類元素の酸化物換算量を2モル%未満とすることにより、発熱抵抗体の粒界を非晶質ガラス相を主成分とする均一な結晶組織とし、通電耐久性に優れたセラミックヒータとすることができる。また、抵抗発熱体の焼結性を確保するために、希土類元素の酸化物換算量は0.5モル%以上であることが好ましい。尚、発熱抵抗体に含有される希土類元素の酸化物換算量が2モル%以上となると、窒化ケイ素と導電性化合物との間の粒界に結晶相が析出して、局所的に不均一な結晶組織となる場合があり、好ましくない。特に、上記発熱抵抗体の粒界は非晶質ガラス相のみとするが好ましい。ここで、上記発熱抵抗体の粒界が非晶質ガラス相のみであるとは、後述する測定装置、測定方法にてX線回折測定を行ったときに、窒化ケイ素及び導電性化合物以外のX線回折

スペクトルが現れなかったことを意味する。

発熱抵抗体には、窒化ケイ素と導電性化合物との間に粒界が形成される。この粒界に低融点のガラス相が存在すると、セラミックヒータの耐久性等が低下するため、通常、粒界にダイシリケート結晶相等の結晶相を析出させることが行われる。しかしながら、一般的に、結晶相が析出するのは、粒界三重点或いは多粒子粒界の、粒界相のボリュームが大きな箇所のみであり、それら以外の部分である二粒子粒界では、粒界相の厚みが数nm程度と非常に薄く、結晶相が析出し難い。そのため、粒界相の一部のみが結晶化し、その他の部分には、結晶化に寄与しなかった希土類元素に由来する非晶質ガラス相が存在することになる。そのため、粒界が局所的に不均一な結晶組織となり、通電耐久性が低下する場合がある。

一方、本発明のセラミックヒータでは、上記発熱抵抗体に含有される希土類元素の酸化物換算量を2モル%未満とすることにより、発熱抵抗体の粒界を非晶質ガラス相を主成分とする均一な結晶組織とし、通電耐久性に優れたセラミックヒータとすることができる。

また、本発明のセラミックヒータでは、上記希土類元素の酸化物換算量のモル数をAとし、上記発熱抵抗体に含有される余剰酸素の二酸化ケイ素換算量のモル数をBとした場合、上記式(1)から算出される値Rが0.3以下、好ましくは0.25以下、更に好ましくは0.22以下である。モル比をこのように制御することで、粒界相が非晶質ガラス相を主成分とするものであるにも関わらず、通電耐久性に優れたセラミックヒータとすることができる。上記値Rが0.3を超えると、発熱抵抗体に流れる通電電流によって発熱抵抗体に局所的な絶縁破壊が発生して空隙等が形成され、その結果、発熱抵抗体の抵抗値上昇を招いて、所定の温度まで昇温できなくなるので好ましくない。ここで、上記空隙とは、発熱抵抗体に形成された穴状の空洞部を意味する(図3参照)。更に、上記値Rが0.1以上であると発熱抵抗体の焼結が十分となるので好ましい。そのため、上記値Rは0.1以上、更には0.15以上、特には0.2以上であることが好ましい。即ち、上記値Rの範囲として好ましくは0.1~0.3、より好ましくは0.15~0.3である。

尚、上記「余剰酸素」とは、上記発熱抵抗体中に含まれる全酸素量から、希土

類元素を酸化物換算した際の酸素分を差し引いた残りの酸素である。更に、上記「余剰酸素の二酸化ケイ素換算量」とは、上記余剰酸素の量を二酸化ケイ素（ SiO_2 ）に換算した量を表す。

上記導電性化合物は、導電性を有する化合物である限り、その種類に特に限定はない。上記導電性化合物として例えば、炭化タングステン、ホウ化ジルコニウム等の4a, 5a, 6a族の炭化物、窒化物、ホウ化物、珪化物などの導電性無機化合物が挙げられる。上記導電性化合物は1種単独でもよく、2種以上併用してもよい。炭化タングステンやホウ化ジルコニウムは、窒化チタン、珪化モリブデン等と比べ熱膨張係数が小さい。よって、上記導電性化合物として、炭化タングステン又はホウ化ジルコニウムを用いると、発熱抵抗体と絶縁性セラミック基体、特に窒化ケイ素を主成分とする絶縁性セラミック基体との熱膨張係数差を小さくすることができ、通電耐久性が更に向上させることができる。

また、上記導電性化合物の含有量は特に限定はないが、上記発熱抵抗体全体を100体積%とした場合、好ましくは20～30体積%である。上記導電性化合物の含有量を20体積%以上とすると、発熱抵抗体中の導電パスが多くなり、導通不良を抑制できるので好ましい。また、上記導電性化合物の含有量を30体積%以下とすると、発熱抵抗体の熱伸縮量が小さくなるため、絶縁性セラミック基体と発熱抵抗体との熱膨張差が小さくなる。その結果、セラミックヒータが発熱と冷却とを繰り返した際、発熱抵抗体に熱疲労によるクラックが発生しにくく、導通不良を抑制できるので好ましい。特に、セラミックヒータの長手方向に直交する方向のセラミックヒータの断面積が $3 \sim 20 \text{ mm}^2$ であって、発熱抵抗体の通電方向に直交する方向の発熱抵抗体の断面積が $0.07 \sim 0.8 \text{ mm}^2$ であるときに、クラックが発生し易い。そのため、上記導電性化合物として、上記炭化タングステン又はホウ化ジルコニウムを用い、その含有量を20～30体積%とすることが特に好ましい。ここで、上記クラックとは、抵抗発熱体を横断するような割れを意味する（図4参照）。

上記希土類元素は、任意の希土類元素を1種又は2種以上を組み合わせ使用することができる。例えば、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Er、Yb及びLuの1種又は2種以上を用いることができる。また、上

記希土類元素の具体例として、Er及び／又はYb（酸化物で表した場合、Er₂O₃及び／又はYb₂O₃）を挙げることができる。

また、本発明のセラミックヒータは、絶縁性セラミック基体中に埋設された発熱抵抗体に外部から電流を流すためのリード線等を備えることができる。更に、
5 本発明のセラミックヒータの製造方法は特に限定されず、任意の方法を選択することができる。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明のセラミックヒータを備える本発明のグロープラグを説明するための模式断面図である。

第2図は、本発明のグロープラグのセラミックヒータ部分を説明するための部分拡大断面図である。

第3図は、発熱抵抗体に発生した空隙の一例を示す光学顕微鏡像を複写した図である。

第4図は、発熱抵抗体に発生したクラックの一例を示す光学顕微鏡像を複写した図である。

発明の実施するための最良の形態

本発明のセラミックヒータ及びグロープラグを図1及び図2に基づき詳しく説明する。

1. セラミックヒータ及びグロープラグの構成

図1及び図2に示すように、本発明のセラミックヒータ2を備える本発明のグロープラグ1は、軸線方向に延びる筒状の外筒12と、外筒12の軸線方向後端側（図1の中上方側）に位置する外筒後部を保持する筒状の金具11と、外筒12内に貫装されるセラミックヒータ2と、金具11の軸線方向後端部に絶縁状態で配設される端子電極15とを備える。

外筒12は耐熱性を有する金属であり、その後部（外筒後部）の外周面が金具11の先端内周面にロウ付けされている。金具11は炭素鋼製であり、その軸線方向後端にレンチ嵌合用の六角部14が形成されている。また、六角部14の軸

線方向先端側外周面には、ディーゼルエンジンの燃焼室に螺着するための雄ねじ 1 3 が形成されている。

図 2 に示すように、セラミックヒータ 2 は、窒化ケイ素質セラミック製の基体 2 1 中に発熱抵抗体 2 2 及びリード線 2 3、2 4 を埋設している。発熱抵抗体 2 2 は U 字形状に形成された棒状体である。

リード線 2 3、2 4 は、直径 0. 3 mm のタングステン線であり、それぞれの一端を発熱抵抗体 2 2 の両端部に接続し、他端を基体 2 1 の中間部及び後部で基体 2 1 の外周面に露出させている。尚、このリード線 2 3、2 4 の材質は、タングステンに限られず、発熱抵抗体より低抵抗であればよい。リード線 2 3、2 4 の材質としては、その他、窒化ケイ素と炭化タングステンとの複合物、炭化タングステン及びケイ化モリブデン等を主成分とする材料等が挙げられる。

2. セラミックヒータ及びグロープラグの製造方法

以下に記載の方法により、下記表 1 及び表 2 に示す試料 1 ～ 1 5 のセラミックヒータ 2 を製造した。そして、以下に記載の方法により、下記表 1 及び表 2 に示す試料 1 ～ 1 5 のセラミックヒータ 2 を備えるグロープラグを作製した。尚、下記表 1 及び表 2 中、「*」は比較例であることを示す。

(1) 未焼成発熱抵抗体の作製

平均粒径 0. 5 ～ 1. 0 μm の炭化タングステン、ホウ化ジルコニウム、窒化チタン、二珪化モリブデン、平均粒径 0. 5 ～ 2 0 μm の窒化ケイ素、及び平均粒径約 1. 0 μm の焼結助剤を表 1 及び表 2 に示す割合となるように秤量し、ボールミル中で 4 0 時間湿式混合して混合物を得た。焼結助剤としては Er_2O_3 及び Yb_2O_3 を選択使用した。

次いで、混合物をスプレードライ法により乾燥させ、造粒粉末を作製した。

得られた粉末にバインダを 4 0 ～ 6 0 体積 % の割合で添加し、混練ニーダ中で 1 0 時間混練した。尚、使用するバインダは、例えばアタクチックポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス及びエチレン酢酸ビニル共重合体等を使用することができる。また、可塑剤や潤滑剤を適宜添加することができる。

その後、得られた混練物をペレタイザで約 3 mm の大きさに造粒した。

更に、リード線 23、24 を射出成形用金型の所定の位置に配置し、射出成形機に得られた造粒物を入れて射出し、リード線 23、24 の一端が接続された未焼成発熱抵抗体を形成した。

(2) セラミックヒータの作製

5 平均粒径 $1.0 \mu\text{m}$ の窒化ケイ素と、焼結助剤と、添加物とを表 1 及び表 2 に示す割合となるように秤量し、ボールミル中で湿式混合して、バインダを加えた後、スプレードライ法により混合粉末を得た。尚、焼結助剤は、 Er_2O_3 、 V_2O_5 、 WO_3 、 Yb_2O_3 、 SiO_2 及び Cr_2O_3 を組み合わせて使用した。また、添加物は、 MoSi_2 、 CrSi_2 及び SiC を組み合わせて使用した。

10 次いで、未焼成発熱抵抗体を上記混合粉末中に埋設してプレス成形を行い、焼成基体となる成形体を得た。その後、この成形体を 800°C 窒素雰囲気中で 1 時間かけて脱脂した後、ホットプレス法で 1750°C 、 24MPa の加圧下で 90 分間かけて焼結し、焼結体を得た。このとき、焼成後の 1400°C までの冷却速度を $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 以上とした。

15 得られた焼結体を直径 3.5mm の棒状に研磨することで、形状を整えるとともにリード線 23、24 の他端を表面に露出させることでセラミックヒータ 2 を得た。

(3) グローブプラグの作製

20 作製したセラミックヒータ 2 の外周面に外筒 12 をロウ付けした後、外筒後部を金具 11 の軸線方向先端側に嵌め込み銀ロウ付けを行った。更に、金具 11 の後端側においてインシュレータ及びナットにより端子電極 15 を金具 11 に固定し、グローブプラグ 1 を得た。

3. 各種分析パラメータの測定

25 下記表 1 及び表 2 に示す試料 1 ~ 15 のセラミックヒータにおける発熱抵抗体について、含有される希土類元素の酸化物換算量 (モル%)、上記式 (1) における値 R (モル数の比 $[\text{RE}_2\text{O}_3 / (\text{RE}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)]$)、及び導電性化合物の含有量 (体積%) を測定した。その結果を以下の表 1 及び表 2 に示した。

希土類元素の酸化物換算量は以下の方法で算出した。まず、セラミックヒータ

を発熱抵抗体が切断面に現れる平面で2分割し、現れた発熱抵抗体の表面をエネルギー分散型X線分析装置（日本電子社製、EX-23000BU）を用いて分析することにより、発熱抵抗体中の希土類元素の質量割合を求めた。次いで、希土類元素の酸化物（ RE_2O_3 ）換算量の質量割合を、求めた希土類元素の質量割合から、希土類元素を酸化物（ RE_2O_3 ）換算した値として算出し、希土類元素の酸化物換算量（モル%）を求めた。

また、上記式（1）における値Rは以下の方法で算出した。初めに、セラミックヒータから発熱抵抗体のみを削り出して粉碎したものを酸素窒素分析装置（堀場製作所社製、EMGA-650）によって分析し、発熱抵抗体中の全酸素量を求めた。次いで、上記酸素量を求めたセラミックヒータと同一組成・同一条件で作製した別のセラミックヒータを発熱抵抗体が切断面に現れる平面で2分割した。その後、現れた発熱抵抗体の表面をエネルギー分散型X線分析装置（日本電子社製、EX-23000BU）を用いて分析することにより、発熱抵抗体中の希土類元素の質量割合を求めた。次いで、希土類元素の酸化物（ RE_2O_3 ）換算の質量割合を、上記で求めた希土類元素の質量割合から、希土類元素を酸化物（ RE_2O_3 ）換算した値として算出した。また、余剰酸素の二酸化ケイ素（ SiO_2 ）換算の質量割合を、発熱抵抗体中の全酸素量の質量割合から、希土類元素の酸化物（ RE_2O_3 ）換算量に相当する酸素量分を引き、残りの酸素量を二酸化ケイ素（ SiO_2 ）換算した値として算出した。

以上より、発熱抵抗体中の希土類元素の酸化物（ RE_2O_3 ）換算量、及び二酸化ケイ素（ SiO_2 ）換算量が質量割合として算出することができ、この算出結果によって発熱抵抗体における RE_2O_3 及び SiO_2 のモル数A、Bを計算した。そして、得られた RE_2O_3 及び SiO_2 のモル数A、Bから上記式（1）における値Rを求めた。

更に、導電性化合物の含有量（体積%）は以下の方法で算出した。セラミックヒータを発熱抵抗体が切断面に現れる平面で2分割し、現れた発熱抵抗体の表面を鏡面研磨機（リファインテック社製、リファインポリッシャー）によって鏡面加工した。この表面を電子線プローブマイクロアナライザ（日本電子社製、JXA8800M）を用い、200倍の視野にて分析を行った。具体的には、全視

野に対する導電性物質（タングステン、ジルコニウム、チタン及びモリブデン）の検出感度の高い領域の面積割合を算出し、発熱抵抗体に含有される導電性化合物の含有量（体積％）を求めた。

また、上記表 1 及び表 2 に示す試料 1 ～ 15 のセラミックヒータにおける発熱抵抗体を X 線回折装置（本体リガク社製、ロータフレックス RU-200、制御部リガク社製、RINT2000）によって、X 線源：Cu K- α 1/40 kV/100 mA、発散スリット：1 deg、散乱スリット：1 deg、受光スリット：0.3 mm、スキャンスピード：10 deg/min、スキャンステップ：0.02 deg、 2θ ：10 ～ 70 deg の条件にて分析したところ、すべての試料において、窒化ケイ素及び導電性化合物以外に X 線回折スペクトルは認められず、粒界が非晶質ガラス相のみとなっていることが判明した。

4. 通電耐久試験

下記表 1 及び表 2 に示す試料 1 ～ 15 のセラミックヒータ 2 及びそれを備えるグロープラグ 1 を用い、通電耐久試験を行った。

この通電耐久試験は、室温且つ解放状態の室内でセラミックヒータ 2 の最高温度が 1350℃ となるように印加電圧を調整し、1 分間通電、30 秒間非通電を 1 サイクルとして、15 万サイクル繰り返した。このとき、セラミックヒータの抵抗値を同時に測定し、初期の抵抗値から所定の範囲を超えたときを導通不良として判断し、そのときのサイクル数を通電サイクル数とした。この結果を表 1 及び表 2 に示す。尚、表 1 及び表 2 中の「>150000」とは、通電耐久試験を 15 万サイクル行った後の発熱抵抗体の抵抗値が所定の範囲内であったことを意味する。また、通電耐久性の判定基準は、通電サイクル数が 15 万サイクル以上のときを◎、10 万サイクル以上 15 万サイクル未満のときを○、10 万サイクル未満のときを×とした。

また、セラミックヒータ 2 の耐久性が不十分であれば、発熱抵抗体 22 に導通不良が発生し、発熱抵抗体 22 に空隙やクラックが形成されて抵抗値が増加する。そこで、通電耐久試験後の各試料 1 ～ 15 において、発熱抵抗体 22 が切断面に現れる平面でセラミックヒータ 2 を長手方向に切断し、研磨した切断面を光学式

顕微鏡で観察することにより、導通不良の発生の有無（空隙及びクラックの有無）を判別した。具体的には、光学顕微鏡（ニコン社製、実体顕微鏡SMC-1500）にて発熱抵抗体の切断面を観察したとき、図3に示すような穴状の空隙の発生の有無、或いは、図4に示すような発熱抵抗体を横断するようなクラックの発生の有無を確認した。導通不良発生の有無を表1及び表2に示す。

5

10

15

20

25

表 1

| 試料 | | 1 | 2 | 3 | #4 | #5 | #6 | #7 |
|--------------------------------------|--------------------------------|---------|---------|--------|-------|-------|-------|-------|
| 基 体 重 量 比 | Si ₃ N ₄ | 85 | | | | | | |
| | Er ₂ O ₃ | 9 | | | | | | |
| | V ₂ O ₅ | 1 | | | | | | |
| | WO ₃ | 2 | | | | | | |
| | MoSi ₂ | 3 | | | | | | |
| 発 熱 抵 抗 体 重 量 比 | WC | 55 | 63.35 | 67.31 | 60.75 | 61.46 | 61.4 | 60.75 |
| | Si ₃ N ₄ | 40.05 | 31.21 | 27.42 | 32.71 | 33.1 | 30.6 | 34.25 |
| | Er ₂ O ₃ | 4 | 3.94 | 3.75 | — | 4.94 | 6.1 | 4.3 |
| | Yb ₂ O ₃ | — | — | — | 5.61 | — | — | — |
| | SiO ₂ | 0.95 | 1.5 | 1.52 | 0.93 | 0.5 | 1.9 | 0.7 |
| 希土類元素の酸化物換算量(モル%) | | 1.75 | 1.75 | 1.69 | 2.47 | 2.23 | 2.73 | 1.92 |
| 値R | | 0.29 | 0.21 | 0.23 | 0.33 | 0.37 | 0.28 | 0.31 |
| 導電性化合物含有量(体積%) | | 20.6 | 27.0 | 30.7 | 25.5 | 25.8 | 26.0 | 25.0 |
| 通電サイクル数(回) | | >150000 | >150000 | 122500 | 4300 | 27300 | 32700 | 18600 |
| 通電耐久性の判定 | | ◎ | ◎ | ○ | × | × | × | × |
| 空隙発生の有無 | | 無し | 無し | 無し | あり | あり | あり | あり |
| クラック発生の有無 | | 無し | 無し | あり | あり | あり | あり | あり |

表 2

| 試料 | | 8 | 9 | #10 | #11 | 12 | 13 | 14 | #15 |
|--------------------------------------|--------------------------------|--------|---------|-------|-------|---------|--------|--------|-------|
| 基 体 重 量 比 | Si ₃ N ₄ | 66 | | | | 64 | | | |
| | Yb ₂ O ₃ | 21.5 | | | | 24 | | | |
| | SiO ₂ | 1.5 | | | | 2 | | | |
| | Cr ₂ O ₃ | 1 | | | | - | | | |
| | CrSi ₂ | 8 | | | | 8 | | | |
| | SiC | 2 | | | | 2 | | | |
| 発 熱 抵 抗 体 重 量 比 | WC | 69.4 | 65.24 | 58.03 | 65.09 | - | - | - | - |
| | ZrB ₂ | - | - | - | - | 37.3 | - | - | 40.75 |
| | TiN | - | - | - | - | - | 32.51 | - | - |
| | MoSi ₂ | - | - | - | - | - | - | 40.2 | - |
| | Si ₃ N ₄ | 26.99 | 29.32 | 31.25 | 29.25 | 57.1 | 62.19 | 53.8 | 50.85 |
| | Yb ₂ O ₃ | 2.89 | 3.94 | 8.93 | 4.72 | 4.2 | 3.95 | 4.5 | 7.4 |
| | SiO ₂ | 0.72 | 1.5 | 1.79 | 0.94 | 1.4 | 1.35 | 1.5 | 1 |
| 希土類元素の酸化物換算量(モル%) | | 1.29 | 1.71 | 3.92 | 2.08 | 1.37 | 0.99 | 1.65 | 2.45 |
| 値R | | 0.28 | 0.22 | 0.35 | 0.31 | 0.22 | 0.21 | 0.23 | 0.39 |
| 導電性化合物含有量(体積%) | | 32.6 | 28.8 | 24.2 | 29.0 | 24.5 | 22.6 | 23.5 | 28.1 |
| 通電サイクル数(回) | | 147500 | >150000 | 10000 | 83700 | >150000 | 121400 | 105300 | 2850 |
| 通電耐久性の判定 | | ○ | ◎ | × | × | ◎ | ○ | ○ | × |
| 空隙発生の有無 | | 無し | 無し | あり | あり | 無し | 無し | 無し | あり |
| クラック発生の有無 | | あり | 無し | 無し | 無し | 無し | あり | あり | あり |

5. 通電耐久試験等の結果

表1及び表2に示すように、発熱抵抗体に含有される希土類元素の酸化物換算量が2モル%未満であり、且つ、上記値Rが0.3以下となる試料1～3、8、9、10、及び12～14のセラミックヒータは、通電サイクルを10万回行っても発熱抵抗体の抵抗値が許容範囲内であり、空隙等についても確認されなかった。このことから、本発明のセラミックヒータは、グロープラグの通常の使用期間において、導通不良が発生せず、通電耐久性に優れることがわかった。特に、発熱抵抗体に含有される導電性化合物が炭化タングステン又はホウ化ジルコニウムであり、それらの含有量が20～30体積%である試料1、2、9、及び12のセラミックヒータは、通電サイクルを15万回行っても抵抗値が許容範囲内であり、優れた通電耐久性を有することがわかった。

一方、試料4～7、10、11、及び15のセラミックヒータは、通電サイクルが10万回に至る前に断線状態となった。また、発熱抵抗体の切断面を確認したところ、空隙等が確認され導通不良が発生していたことがわかった。

このことから、窒化ケイ素質の基体に、窒化ケイ素と炭化タングステン又はホウ化ジルコニウムとの複合材料からなる導電性能が付与された発熱抵抗体が埋設されたセラミックヒータとしては、発熱抵抗体における希土類元素の含有量を少なくして、粒界相を非晶質ガラス相からなる均一な結晶組織とすると共に、上記値Rを所定範囲以下に制御することが重要であると考えられる。

このように、粒界相が非晶質ガラス相であるにも関わらず、上記値Rが所定範囲以下であると通電耐久性に優れるのは、次のように考えられる。

希土類イオンは網目構造の粒界非晶質ガラス相に存在しており、通電により発熱抵抗体が高温になると希土類イオンが粒界非晶質ガラス相中を電界方向に移動できる状態となる。希土類イオン数が多いと、粒界非晶質ガラス相の結合が途切れ、局所的に希土類イオンが凝集して電気的中性が保てなくなる箇所が多くなるために、局所的絶縁破壊が起きて異常電流が流れる。この異常電流によって発熱抵抗体が破損し、導通不良が起きてしまう。

一方、希土類イオン数が少なければ、粒界非晶質ガラス相の結合が途切れる箇所が少ないために、通電高温時に希土類イオンが過度に凝集することがない。ゆ

えに、局所的絶縁破壊も発生せず、通電耐久性能に優れたものとなる。

尚、本発明においては、前記具体的実施例に示すものに限られず、目的、用途に応じて本発明の範囲内で種々変更した実施例とすることができる。

5 産業上の利用可能性

本発明のセラミックヒータによれば、窒化ケイ素、導電性化合物、及び粒界非晶質ガラス相を主成分とする発熱抵抗体とし、この発熱抵抗体に含有される希土類元素の酸化物換算量、及びこの発熱抵抗体に含有される希土類元素及び余剰酸素のモル数を、それぞれの酸化物換算量で表した関係式において所定の範囲とすることにより、通電電流による発熱抵抗体の導通不良を抑え、通電耐久性に優れたものとすることができる。

また、本発明のグロープラグによれば、上記セラミックヒータを備えることで通電耐久性に優れたものとすることができる。

15

20

25

請 求 の 範 囲

1. 絶縁性セラミック基体と、該絶縁性セラミック基体内に埋設される発熱抵抗体と、を備えるセラミックヒータであって、

5 上記発熱抵抗体は、窒化ケイ素、導電性化合物、及び粒界非晶質ガラス相を主成分とし、上記発熱抵抗体に含有される希土類元素の酸化物 (RE_2O_3 、REは希土類元素) 換算量が2モル%未満であり、且つ、上記希土類元素の酸化物換算量のモル数をAとし、上記発熱抵抗体に含有される余剰酸素の二酸化ケイ素 (SiO_2) 換算量のモル数をBとした場合に、以下の式(1)から算出される

10 値Rが0.3以下であることを特徴とするセラミックヒータ。

$$R = A / (A + B) \quad (1)$$

2. 上記発熱抵抗体中の上記導電性化合物の含有量が20～30体積%である請求項1記載のセラミックヒータ。

3. 上記希土類元素の酸化物は、 Er_2O_3 及び/又は Yb_2O_3 である請求項1記載のセラミックヒータ。

4. 上記導電性化合物は炭化タングステン又はホウ化ジルコニウムである請求項1記載のセラミックヒータ。

5. 上記発熱抵抗体中の上記導電性化合物の含有量が20～30体積%である請求項4記載のセラミックヒータ。

6. 請求項1記載のセラミックヒータを備えることを特徴とするグロープラグ。

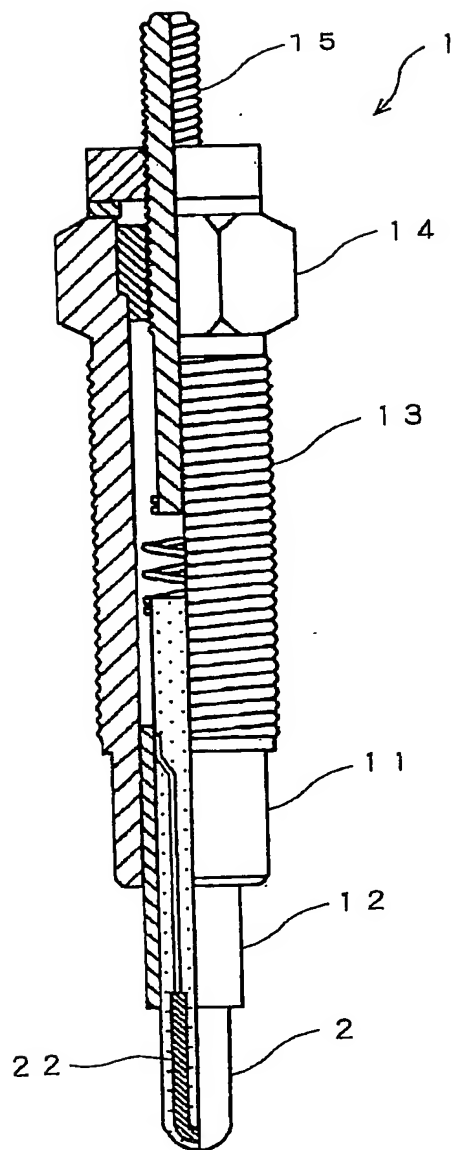
7. 上記発熱抵抗体中の上記導電性化合物の含有量が20～30体積%である請求項6記載のグロープラグ。

8. 上記希土類元素の酸化物は、 Er_2O_3 及び/又は Yb_2O_3 である請求項6記載のグロープラグ。

9. 上記導電性化合物は炭化タングステン又はホウ化ジルコニウムである請求項6記載グロープラグ。

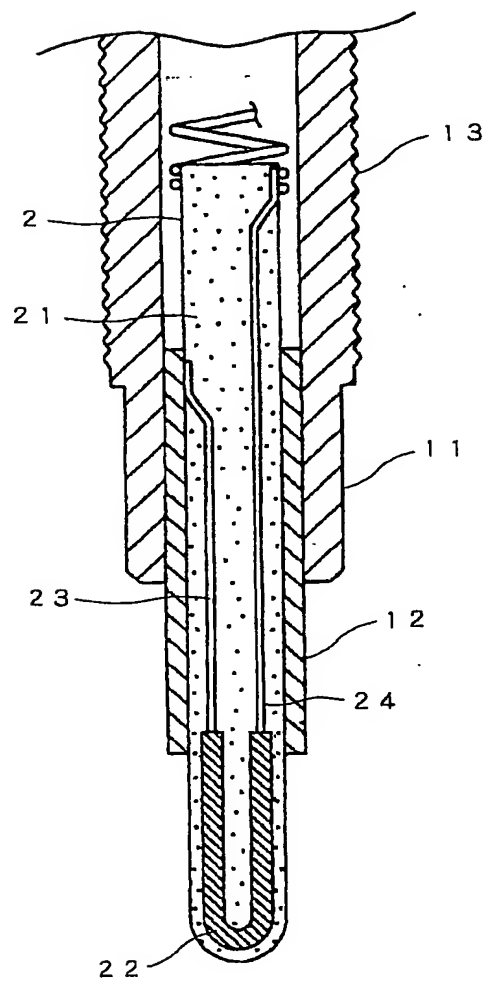
1 / 3

第 1 図



2 / 3

第 2 図

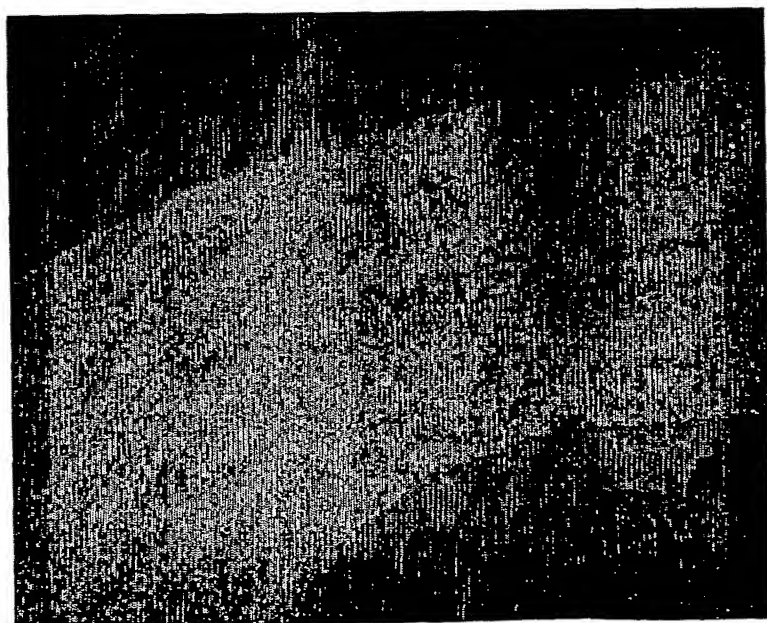


3 / 3

第 3 図



第 4 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/05428

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ H05B3/14, F23Q7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ H05B3/14, H05B3/18, H05B3/48, F23Q7/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP 2001-230060 A (TDK Corp.), 24 August, 2001 (24.08.01), Full text; Figs. 1 to 2 (Family: none) | 1-9 |
| A | JP 2001-68257 A (NGK SPARK PLUG CO., LTD.), 16 March, 2001 (16.03.01), Full text; Figs. 1 to 11 (Family: none) | 1-9 |
| A | JP 11-214124 A (Kyocera Corp.), 06 August, 1999 (06.08.99), Full text; Figs. 1 to 2 (Family: none) | 1-9 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search
19 August, 2003 (19.08.03)

Date of mailing of the international search report
02 September, 2003 (02.09.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/05428

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | EP 1120998 A1 (NGK SPARK PLUG CO., LTD.), 25 January, 2001 (25.01.01), Full text; Figs. 1 to 6 & JP 2001-284017 A Full text; Figs. 1 to 5 & US 2001/0047989 A1 | 1-9 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁷ H05B3/14, F23Q7/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁷ H05B3/14, H05B3/18, H05B3/48, F23Q7/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996
 日本国公開実用新案公報 1971-2003
 日本国実用新案登録公報 1996-2003
 日本国登録実用新案公報 1994-2003

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| A | J P 2001-230060 A (ティーディーケイ株式会社) 2001. 08. 24, 全文, 第1-2図, (ファミリーなし) | 1-9 |
| A | J P 2001-68257 A (日本特殊陶業株式会社) 2001. 03. 16, 全文, 第1-11図 (ファミリーなし) | 1-9 |
| A | J P 11-214124 A (京セラ株式会社) 1999. 08. 06, 全文, 第1-2図 (ファミリーなし) | 1-9 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 08. 03

国際調査報告の発送日

02.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

豊島 唯



3 L 9 4 3 2

電話番号 03-3581-1101 内線 3337

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | EP 1120998 A1 (NGK SPARK PLUG CO. , LTD) 2001. 01. 25, 全文, 第1-6図 & JP 2001-284017 A, 全文, 第1-5図 & US 2001/0047989 A1 | 1-9 |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.